

MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent Number: JP5175082
Publication date: 1993-07-13
Inventor(s): MORIMOTO TAKESHI; others: 02
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP5175082

Application Number: JP19910355037 19911220

Priority Number(s):

IPC Classification: H01G9/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To form a conductive compound by means of a chemical polymerization operation by a method wherein an anode foil is immersed in a liquid which is composed of a heterocyclic five-membered compound, lower alcohol and water and, after that, it is immersed in an aqueous solution which is composed of an oxidizing agent and an electrolyte.

CONSTITUTION: An aluminum-etched foil in which a dielectric oxide film has been formed on the surface is used as an anode body. The anode body is immersed, at room temperature and for three minutes, in a solution which is composed of 40wt.% of pyrrole, 40wt.% of ethylene and 20wt.% of water. Then, the anode body is immersed, at room temperature and for three minutes, in an aqueous solution which is composed of 30mol/l of ammonium persulfate and 0.1mol/l of naphthalene sulfonic acid; polypyrrole is formed on the anode body by a chemical polymerization operation. Then, a graphite layer and a silver-paste layer are formed for cathode extraction use. This element is sealed with an epoxy; a solid electrolytic capacitor is manufactured. Thereby, it is possible to manufacture the solid electrolytic capacitor whose capacity achievement rate is high, whose stability is high in a high-temperature load test and whose leakage current is small.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-175082

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/02

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7924-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-355037

(22)出願日 平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(71)出願人 000103220

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72)発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】容量達成率が高く、高温負荷試験において容量が経時的に低下することがなく、漏れ電流の低い固体電解コンデンサを製造する。

【構成】陽極箔をピロールとエタノールと水からなる液に浸漬後、酸化剤と電解質からなる液に浸漬して化学重合により導電性高分子化合物を形成し固体電解コンデンサを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔上に固体電解質として導電性化合物を設けた固体電解コンデンサの製造方法において、陽極箔を複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液に浸漬後、酸化剤と電解質からなる水溶液に浸漬せしめることにより、化学重合させて導電性化合物を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液において複素五員環化合物の含有量が20～60重量%である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液において低級アルコールの含有量が20～80重量%である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液において水の含有量が0.1～30重量%である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】複素五員環化合物がピロール、チオフェンまたはフランである請求項1～4のいずれか一つの固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項6】低級アルコールがC₁～C₄の飽和アルコールである請求項1～4のいずれか一つの固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項7】酸化剤と電解質からなる水溶液において酸化剤の含有量が1.0～60重量%である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項8】酸化剤と電解質からなる水溶液において電解質の含有量が1.0～20重量%である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項9】酸化剤は過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素または硫酸第二鉄である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項10】電解質がナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸もしくはナフチルリン酸またはこれらの塩である請求項1の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解コンデンサ、特に固体電解質として導電性化合物を用いた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年電子機器の小型化、軽量化にともなう高周波領域のインピーダンスが低く、小型で高容量のコンデンサが要求されるようになってきた。このような高周波用のコンデンサとしては、従来マイカコンデンサ、フィルムコンデンサ、セラミックコンデンサなどが使用されているが、これらのコンデンサはいずれも大容量化に適さない。

【0003】一般に小型大容量のコンデンサとしては、

アルミニウム電解コンデンサやタンタル電解コンデンサなどがある。しかしアルミニウム電解コンデンサは低コストで大容量のものが得られるという利点はあるが、電解液を用いているために経時的に電解液が蒸発することによる容量劣化や、高周波特性が悪いなどの欠点があった。

【0004】一方タンタル電解コンデンサは、電解質として固体の二酸化マンガンを用いることにより容量劣化などのアルミニウム電解コンデンサの欠点を克服している。しかしこの固体電解質は硝酸マンガン水溶液を誘電体酸化皮膜に含浸、付着させた後熱分解することにより形成されるため、熱分解時に誘電体酸化皮膜が損傷したり、高周波での等価直列抵抗(E S R)が高いなどの欠点があった。

【0005】また、固体電解質として有機半導体であるTCNQ錯塩を用いた物がある。しかしTCNQ錯塩は加熱・熔融してコンデンサ素子に含浸後、冷却・固化して固体電解質層を形成させるため、熔融時にTCNQ錯塩が分解劣化しやすく、その製造工程が非常に煩雑でコスト高となるなどの欠点があった。

【0006】これらの欠点を解決するために二酸化マンガンやTCNQ錯塩より高い電導度を有するピロール、チオフェン、フランなどの複素五員環化合物の重合体を固体電解質として用いることが提案されている(特開昭60-37114号公報参照)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ポリピロールやポリチオフェンなどの導電性化合物を用いた固体電解コンデンサは、耐熱性や高周波特性がTCNQ錯塩よりも優れているものの、前記導電性化合物の誘電体酸化皮膜の被覆率が低いために静電容量の達成率が低いという欠点や高温負荷試験中に導電性化合物が誘電体酸化皮膜から剥がれるために経時的に容量が低下するという問題点や、導電性化合物の誘電体酸化皮膜の修復能力が低いことため漏れ電流が高いという問題点があった。

【0008】また、導電性化合物を用いた固体電解コンデンサを製造する際は誘電体酸化皮膜上に直接電解重合する方法や化学重合する方法、両者を組み合わせる方法が知られているが、無機の誘電体酸化皮膜の上に有機の導電性化合物を形成するため密着性は必ずしも良好ではなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の問題点を解決するためになされたものであり、表面に誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔上に固体電解質として導電性化合物を設けた固体電解コンデンサの製造方法において、陽極箔を複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液に浸漬後、酸化剤と電解質からなる水溶液に浸漬せしめることにより、化学重合させて導電性化合物を形成することにより、容量達成率が高くかつ高温負荷試験にお

ける安定性が高く漏れ電流の低い固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【0010】本発明は、陽極箔上に、複素五員環化合物のモノマーにエタノール等の低級アルコールと水を混合して設けることにより複素五員環化合物モノマーの誘電体酸化皮膜である陽極箔ピットへの含浸性とアンカー効果を高め容量達成率およびその安定性を向上させ、その結果誘電体酸化皮膜の修復能力を高めて漏れ電流の低減を図り、次いで酸化剤と電解質からなる水溶液に浸漬することにより化学重合させて更に安定化を図る。

【0011】本発明の酸化剤と電解質を含む液における酸化剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素または硫酸第二鉄などが好ましい。電解質は複素五員環化合物である導電性化合物にドーパされるものであり、例えばナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸もしくはナフチルリン酸またはこれらの塩などが良好に用いられる。

【0012】導電性化合物を陽極箔上に化学重合するには、陽極箔を複素五員環化合物モノマーに浸漬後酸化剤と電解質を含む溶液に浸漬すればよいが、これだけではコンデンサの容量達成率、漏れ電流ともに不安定である場合がある。

【0013】そこで陽極箔を複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液に常温において、0.5～10分間浸漬後、酸化剤と電解質からなる液に常温において、0.5～60分間浸漬して化学重合により導電性化合物を形成することにより、容量達成率が高く、漏れ電流が低いコンデンサを作製することができる。

【0014】浸漬時間は重合温度とのかねあいで決定される。室温で重合する場合は一般に30秒間～1時間である。また重合は繰り返し行っても差し支えない。

【0015】本発明において、複素五員環化合物モノマーに低粘度でかつ濡れ性の高い低級アルコールを配合することにより、複素五員環化合物の誘電体酸化皮膜のエッチングピットへの含浸性が高まり、ピットの深部で複素五員環化合物の重合体が生成し、容量達成率が高まるものと推測される。

【0016】複素五員環化合物モノマーの含有量はこれと低級アルコールと水の含量に対して20～60重量%、特に30～50重量%が好ましく、これに満たない場合には、エッチングピットへの含浸率が低下し、逆にこれを超える場合にはピット外部で重合体が生成し含浸率が低下する可能性がある。

【0017】低級アルコールの含有量としては複素五員環化合物と低級アルコールと水の含量に対して20～80重量%、特に30～70重量%が好ましく、これ未満では含浸率が向上せず、これを超えると複素五員環化合物モノマーの含有量が少なくなるため陽極箔上に十分な量の導電性化合物を得ることができなくなる可能性がある。

【0018】一方漏れ電流が低減できるのは、複素五員環化合物の重合中に微量の水が取り込まれ、導電性化合物の陽極酸化能力が高まるからと推測される。この水の含有量としては同じく0.1～30重量%、特に2～28重量%が好ましく、これ未満では漏れ電流が低減できず、これを超えると複素五員環化合物モノマーと水とが分離するため、均一な溶液を得ることができなくなる可能性がある。

【0019】酸化剤と電解質からなる水溶液としては、例えば過酸化アンモニウム 0.5～5mol/l、ナフタレンスルホン酸0.05～1mol/lからなる水溶液や過硫酸アンモニウム0.5～5mol/l、トルエンスルホン酸0.05～1mol/lからなる水溶液や硫酸第二鉄 0.5～5mol/l、ナフタレンスルホン酸0.05～1mol/lからなる水溶液や過酸化水素 1～10mol/l、ナフタレンスルホン酸0.05～1mol/lからなる水溶液などが用いられる。

【0020】このようにして陽極箔上に化学重合により導電性化合物を形成した後、陰極取り出し用にグラファイト層、銀ペースト層を形成するが、複素五員環化合物の化学重合物の層へのグラファイトの拡散を防ぐために、複素五員環化合物の化学重合物の層とグラファイト層との間に更に複素五員環化合物の電解重合物の層を形成してもよい。

【0021】本発明において、複素五員環化合物としては、例えばピロール、チオフェン、フランが挙げられるが、とりわけピロールは実用的である。また、低級アルコールとしては、C₁～C₆の飽和のアルコールが好ましい。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0023】実施例1

陽極体として表面に誘電体酸化皮膜を形成したアルミニウムエッチド箔（定格25V、2.2μF）を用い、その陽極体をピロール40重量%、エタノール40重量%、水20重量%からなる溶液に常温で3分間浸漬した。

【0024】次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に常温で3分間浸漬し、ポリピロールを化学重合にて陽極体上に形成した。次に陰極取り出し用にグラファイト層、銀ペースト層を形成した。

【0025】この素子をエポキシ封止して固体電解コンデンサを作製した。このようにして作製した固体電解コンデンサは初期容量が2.2μFで十分な容量達成率が得られた。その高温負荷試験結果を表1に示す。

【0026】実施例2

実施例1と同一の箔を用い、その陽極体をピロール20重量%、エタノール75重量%、水5重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液

に3分間浸漬し、ポリピロールを化学重合により陽極体上に形成した。

【0027】さらにピロール7重量%、ナフタレンスルホン酸アンモニウム5重量%を含む電解液中において陽極体と陰極の間に0.5mAの電流を2時間流すことにより、先に化学重合ポリピロールを形成した陽極体上に電解重合ポリピロールを形成した。

【0028】次に陰極取り出し用にグラファイト層、銀ペースト層を形成した。この素子をエポキシ封止して固体電解コンデンサを作製した。このようにして作製した固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0029】実施例3

実施例1と同一の箔を用い、その陽極体をピロール20重量%、エタノール60重量%、水20重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に3分間浸漬した。以下、実施例2と同様に固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0030】実施例4

実施例1と同様に、陽極体として表面に誘電体酸化皮膜を形成したアルミニウムエッチド箔（定格25V、2.2 μ F）を用いた。陽極体をピロール25重量%、エタノール45重量%、水30重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、トルエンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に3分間浸漬し、以下実施例2と同様に固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0031】実施例5

実施例1と同一の箔を用いて、その陽極体をピロール40重量%、エタノール30重量%、水30重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を硫酸第二鉄2mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に3分間浸漬した。以下実施例2と同様に固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0032】実施例6

実施例1と同一の箔を用い、その陽極体をピロール60重量%、エタノール30重量%、水10重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過酸化水素8mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に3分間浸漬した。以下実施例2と同様に固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0033】実施例7

実施例1と同一の箔を用いその陽極体をピロール50重量%、エタノール49.9重量%、水0.1重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/l、ナフチルリ

ン酸0.05mol/lからなる水溶液に3分間浸漬した。以下実施例2と同様に固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0034】実施例8

実施例1と同一の箔を用い、その陽極体をチオフェン20重量%、メタノール60重量%、水20重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体に過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液をスプレーにより噴霧し、ポリチオフェンを陽極体上に形成した。

【0035】次に陰極取り出し用にグラファイト層および銀ペースト層を形成した。この素子をエポキシ封止して固定電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0036】実施例9

実施例1と同一の箔を用い、その陽極体をフラン20重量%、t-ブタノール60重量%、水20重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体に過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液をスプレーにより噴霧し、ポリフランを陽極体上に形成した。

【0037】次に陰極取り出し用にグラファイト層、銀ペースト層を形成した。この素子をエポキシ封止して固定電解コンデンサを作製した。実施例2～9の初期容量は何れも2.2 μ Fであった。得られた固体電解コンデンサの高温負荷試験結果を表1に示す。

【0038】比較例1

実施例1と同一の箔を用い、その陽極体をピロール100重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に3分間浸漬し、以下実施例2と同様に固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサは初期容量が1.8 μ Fであった。この高温負荷試験結果を表1に示す。

【0039】比較例2

実施例1と同一の箔を用いその陽極体をピロール90重量%、エタノール5重量%、水5重量%からなる溶液に3分間浸漬した。次にこの陽極体を過硫酸アンモニウム3mol/l、ナフタレンスルホン酸0.1mol/lからなる水溶液に3分間浸漬し、以下実施例2と同様に、固体電解コンデンサを作製した。得られた固体電解コンデンサの初期容量は1.6 μ Fであった。この高温負荷試験結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

高温負荷試験 (105 ℃、25 V、2000時間後) の特性				
	容量変化率 (%)	$\tan \delta$	E S R (Ω)	漏れ電流 (μA)
実施例 1	-0.2	0.005	0.14	0.15
実施例 2	-0.2	0.007	0.36	0.02
実施例 3	-0.3	0.009	0.42	0.06
実施例 4	-0.2	0.007	0.48	0.06
実施例 5	-0.5	0.012	0.36	0.08
実施例 6	-0.3	0.012	0.54	0.08
実施例 7	-0.5	0.012	0.26	0.08
実施例 8	-0.3	0.015	0.32	0.06
実施例 9	-0.2	0.014	0.43	0.02
比較例 1	-6.4	0.045	3.8	5.2
比較例 2	-4.2	0.054	1.4	3.7

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】本発明は以上のように陽極箔を複素五員環化合物と低級アルコールと水からなる液に浸漬後、酸化剤と電解質からなる液に浸漬して化学重合により導電性高分子化合物を形成することにより容量達成率が高く、高温負荷試験において容量が経時的に低下することがなく、漏れ電流の低い固体電解コンデンサを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 竹宮 聡
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社中央研究所内